

# PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION TO THE DESIGNATED OFFICE OF RECEIPT OF RECORD COPY

(PCT Administrative Instructions, Section 426)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

United States Patent and Trademark  
Office  
(Box PCT)  
Crystal Plaza 2  
Washington, DC 20231  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as designated Office

Date of mailing (day/month/year)	Applicant's or agent's file reference
10 August 1998 (10.08.98)	97 0562

The designated Office is hereby notified that the International Bureau has received the record copy of the international application identified below:

Applicant(s):

International application No. : PCT/EP97/03309

International filing date : 24 June 1997 (24.06.97)

Priority date(s) claimed :

Date of receipt of the record copy  
by the International Bureau : 30 July 1997 (30.07.97)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer  R. E. Stoffel
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

**PCT**

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro


**INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)**

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :  <b>G21F 1/08</b>		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 98/59344</b>  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>30. Dezember 1998 (30.12.98)</b>
(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP97/03309</b>  (22) Internationales Anmeldedatum: <b>24. Juni 1997 (24.06.97)</b>		(81) Bestimmungsstaaten: CZ, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
<p>(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): MET- ALLVEREDLUNG GMBH &amp; CO. KG [DE/DE]; Höhscheider Weg 25, D-42699 Solingen (DE). GNB GESELLSCHAFT FÜR NUKLEAR-BEHÄLTER MBH [DE/DE]; Hollestrasse 7A, D-45127 Essen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): WILBUER, Klaus, Leo [DE/DE]; Gesundheitsstrasse 14a, D-42699 Solingen (DE). URLBERGER, Hermann, Hans [DE/DE]; Kahlenbergsweg 24, D-40885 Ratingen (DE). DIERSCH, Rudolf [DE/DE]; Virchowstrasse 51, D-45147 Essen (DE). STELZER, Her- mann [DE/DE]; Apolloniastrasse 171, D-52080 Aachen (DE). PATZELT, Matthias [DE/DE]; Walkmühlstrasse 20, D-65195 Wiesbaden (DE). METHLING, Dieter [DE/DE]; Kehre 9, D-45525 Hattingen (DE).</p> <p>(74) Anwalt: STENGER, WATZKE &amp; RING; Kaiser-Friedrich-Ring 70, D-40547 Düsseldorf (DE).</p> <p style="text-align: center;"><i>TITLE ✓</i></p>		<p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>	

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING A NEUTRON-ABSORBING COATING

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER BESCHICHTUNG ZUR ABSORPTION VON NEUTRONEN

## (57) Abstract

The object of the invention is to provide a process for producing a coating for absorbing the neutrons which result from the nuclear reaction of radioactive materials. This process should be economic and easy to apply, the absorption effectiveness should be increased, a greater diversity of base materials and shielding element shapes should be made possible and, in particular, the process should allow lighter shielding elements with at least the same absorption qualities to be produced. According to the disclosed process for producing shielding elements for absorbing the neutrons which result from the nuclear reaction of radioactive materials, a boron-nickel layer is applied in a boron-containing dispersion bath to at least part of a shielding element made of a base material, on at least one of its shielding surfaces. During the coating process, a relative movement between the surface to be coated and the dispersion bath is generated for at least part of the time.

## (57) Zusammenfassung

Um ein Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung zur Absorptioon der bei der Kernreaktion radioaktiver Materialien entstehenden Neutronen auzugeben, welches wirtschaftlich und einfach anwendbar ist, die Effektivität der Absorption erhöht, hinsichtlich der Basismaterialien und Form der Abschirmelemente größere Variabilität zuläßt und insbesondere die Herstellung leichterer Abschirmelemente bei mindestens gleichen Absorptionsqualitäten ermöglicht, wird vorgeschlagen ein Verfahren zur Herstellung von Abschirmelementen zur Absorption der bei der Kernreaktion radioaktiver Materialien entstehenden Neutronen, wobei wenigstens ein Teil eines aus einem Basismaterial bestehenden Abschirmelements an seinen dafür vorbestimmten Oberflächen in einem Bor enthaltenen Dispersionsbad mit einer Bornickelschicht versehen wird, wobei während des Beschichtungsvorganges wenigstens zeitweise eine Relativbewegung zwischen der jeweils zu beschichtenden Oberfläche und dem Dispersionsbad erzeugt wird.

410 Rec'd PCT/PTO 23 DEC 1999

## VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER BESCHICHTUNG ZUR ABSORPTION VON NEUTRONEN

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung zur Absorption der bei der Kernreaktion radioaktiver Materialien entstehenden 5 Neutronen. Die Erfindung betrifft auch ein nach dem Verfahren hergestelltes Abschirmelement.

Für die Behandlung der insbesondere aus dem Gebiet der Kernreaktortechnik stammenden radioaktiven Materialien werden diese je nach Aufgabenstellung, Material und Zustand beispielsweise zum Wechsel und/oder zur Überprüfung 10 sowie zum Transport und/oder Lagerung zur Vermeidung von weiteren Kernreaktionen durch die zwangsläufig abgestrahlten Neutronen voneinander abgeschirmt. Zur Erreichung einer gewünschten Neutronenabsorption werden üblicherweise Absorberelemente in Form verschiedenartiger Schächte, Kanister, Rohre oder ähnlicher Konfiguration hergestellt, die einen Neutronen 15 aussendenden Gegenstand umgeben und ihn dadurch abschirmen. Der Einsatz solcher Absorberelemente ermöglicht beispielsweise die kompakte Lagerung Neutronen abgebender Elemente, insbesondere Brennelemente aus Kernkraftanlagen.

Aus der EP 0 385 187 A1 ist ein Brennelement-Lagergestell bekannt, bei dem 20 Absorberbleche eine Anzahl von Schächten bilden, die die Brennelemente über deren gesamter Länge umschließen. Bei diesen Absorberelementen handelt es sich um Schächte bzw. Rohre aus einem Neutronen absorbierenden Material, zum Beispiel Borstahl, einem Edelstahl mit einem Boranteil von 1 bis 2 %. Abgesehen von dem erforderlichen Herstellungsaufwand sind diese 25 Absorberelemente überaus kostenintensiv und der Wirkungsgrad ist wegen des beschränkten Boranteils begrenzt. Bei dem Versuch, den Boranteil zu erhöhen, wurde die Abscheidung einer Bor-Nickel-Legierung überprüft. Der

Boranteil kann zwar auf bis zu 8 % erhöht werden, jedoch erhöhen sich auch die Kosten etwa um den Faktor 10, so daß ein wirtschaftlicher Einsatz derartiger Rohre nicht in Frage kommen kann.

Für andere Aufgaben, beispielsweise den Transport und/oder die Lagerung 5 radioaktiver Materialien, werden Verfahren eingesetzt, bei welchen auf den metallischen Oberflächen von Behältern Nickelschichten abgeschieden werden.

In der US-PS 4 218 622 ist ein zusammengesetztes Absorberelement beschrieben, welches eine dünne Trägerfolie oder ein dünnes Trägerblech 10 aufweist, auf das eine Polymermatrix aufgetragen ist, in die Borcarbid-Partikel eingelagert sind. Als Material der Trägerfolie bzw. des Trägerblechs wird bevorzugt glasfaserverstärktes Polymer verwendet. Die Borcarbid-Partikel sind gleichmäßig an der Oberfläche der Polymärmatrix verteilt, mit einer Borkonzentration von bis zu 0,1 g/cm<sup>2</sup>. Bei einer Verwendung des 15 zusammengesetzten Absorbenteils in einem Brennelement-Lagergestell hat dieses Absorberelement eine Dicke von bis zu 7 mm, ist in Form einer Folie oder eines Blechs ausgestaltet und zwischen einer inneren Wand und einer äußeren Wand aufgehängt. Ob eine homogene Verteilung der an der Oberfläche der Polymermatrix angeordneten Borcarbid-Partikel über eine 20 längere Zeit gewährleistet ist, insbesondere im Hinblick auf einen möglichen Abrieb an der Oberfläche, kann der US-PS 4 218 622 nicht entnommen werden.

In der EP 0 016 252 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung eines 25 neutronenabsorbierenden Absorbementes beschrieben. In dem Verfahren wird mittels Plamasprühens Borcarbid zusammen mit einer metallischen Substanz auf ein Substrat aufgebracht, wobei das Borcarbid in eine Matrix aus einer metallischen Substanz eingebunden wird. Das Verfahren erfolgt zudem

so, daß eine Oxidation des Bors vermieden wird. Das so hergestellte Absorberelement soll gegenüber einem flüssigen Medium, wie es beispielsweise in einem Brennelement-Lagerbecken vorliegt, stabil sein. Die Dicke der mittels Plasmasprühens aufgebrachten Schicht aus Metall und Borcarbid beträgt mindestens 500 µm. Der Anteil des Borcarbids beträgt etwa 5 50 Vol.-%. Als metallische Substanz kommen Aluminium, Kupfer und rostfreier Stahl in Betracht, wobei das Substrat dieselbe metallische Substanz wie die aufgesprühte Schicht enthält. Zur Erreichung einer wirksamen Neutronenabsorption ist eine relativ dicke Schicht auf Borcarbid erforderlich, 10 insbesondere beträgt die Dicke der Schicht 3 bis 6 mm.

Aus der DE-AS 1 037 302 und der DE 2 361 363 ist es bekannt, Rohre, insbesondere Konservendosen, auf ihrer Außenfläche auf elektrolytischem Wege mit Absorbermaterial zum Schutz gegen radioaktive Strahlungen zu versehen. Hinsichtlich der verfahrenstechnischen Vorgänge und Vorrichtungen 15 zur technischen Durchführung der physikalisch-chemischen Zustandsänderungen und Stoffwandlungen zum Aufbringen der Absorbermaterialien können aus der DE-AS-1 037 302 und der DE 2 361 363 keine Informationen entnommen werden.

Aus der EP 0 055 679 A2 sind Verfahren zur Herstellung von 20 Abschirmelementen bekannt, wobei Borcarbid entweder in einem Plasmabeschichtungsverfahren auf die Oberfläche des Abschirmelementes aufgebracht, oder nach einer elektrolytischen oder chemischen Vorvernickelung des Abschirmelementes Borcarbid als Pulver auf die Oberfläche gestreut und das Abschirmelement anschließend elektrolytisch 25 oder chemisch nachvernickelt wird. Nach diesen Verfahren lassen nur geringe Borcarbidmengen in Größenordnungen um 20 Gew.-% in bezug auf Nickel auf die Oberfläche aufbringen. Es bedarf somit sehr starker Schichten, so daß diese vorbekannten Verfahren unwirtschaftlich sind. In der Praxis wurden

diese Verfahren nicht weiter eingesetzt, da sie verfahrenstechnisch auch nicht konkret realisierbar sind. Das Auftragen eines Pulvers auf eine Oberfläche im Sinne von Aufstreuen ist keine Maßnahme, die eine gesicherte industrielle Produktion gewährleistet.

- 5 Sämtliche vorbekannten Verfahren und danach hergestellten Abschirmelemente können als unwirtschaftlich im Sinne von großen Herstellungskosten und einem großem Materialaufwand angesehen werden. Darüber hinaus ist die Variabilität der Form der Abschirmelemente und die Erweiterung der Einsatzmöglichkeiten eingeschränkt.
- 10 Die Herstellung von Borstahl ist überaus aufwendig. Der Stahl wird aufgeschmolzen und Bor wird durch aufwendige Verfahren bis hin zur 10-Wertigkeit angereichert und mit dem aufgeschmolzenen Stahl vermengt. Es ergibt sich ein Borstahl mit 1,1 bis 1,4 Gew.-% Bor. Dieser Stahl lässt sich sehr schlecht bearbeiten, ist überaus spröde und lässt sich schlecht schweißen. Daraus hergestellte Abschirmelemente haben ein äußerst hohes Gewicht bei durchschnittlichen Absorptionseigenschaften. Beispielsweise sind aus Borstahl hergestellte Lagerinnenbehälter, sogenannte Körbe, für die Zwischenlagerung von Brennelementen bekannt, die ein Gewicht von ca. 10 t aufweisen.
- 15 Ausgehend von dem vorbekannten Stand der Technik liegt der vorliegenden Erfindung die A u f g a b e zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung bzw. von Abschirmelementen zur Absorption der bei der Kernreaktion radioaktiver Materialien entstehenden Neutronen anzugeben, welches wirtschaftlich und einfach anwendbar ist, die Effektivität der Absorption erhöht, hinsichtlich der Basismaterialien und Form der Abschirmelemente größere Variabilität zuläßt und insbesondere die Herstellung

leichterer Abschirmelemente bei mindestens gleichen Absorptionsqualitäten ermöglicht.

Zur technischen L ö s u n g dieser Aufgabe wird vorgeschlagen ein Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung zur Absorption der bei der 5 Kernreaktion radioaktiver Materialien entstehenden Neutronen, wobei wenigstens ein Teil eines aus einem Basismaterial bestehenden Abschirmelementes an seinen dafür vorbestimmten Oberflächen in einem Bor enthaltenden Dispersionsbad mit einer Bornickelschicht versehen wird, wobei während des Beschichtungsvorganges wenigstens zeitweise eine 10 Relativbewegung zwischen der jeweils zu beschichtenden Oberfläche und dem Dispersionsbad erzeugt wird.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß die Ausbildung einer Bornickelschicht in einem Dispersionsbad bei zeitweiser Relativbewegung zwischen zu beschichtender Oberfläche und dem Dispersionsbad sehr gute 15 Ergebnisse mit sich bringt. Im Gegensatz zu den bisher erreichten Einlagerungen läßt sich das Bor in der Nickelmatrix in Größenordnungen von > 20 Vol.-%, sogar ≥ 40 Vol.-% einbauen. Das Bor kann als Borcarbid ( $B_4C$ ) oder gemäß einem besonders vorteilhaften Vorschlag der Erfindung als Bor in Elementarform in der Dispersion enthalten sein. Bei Verwendung von 20 elementarem Bor lassen sich noch sehr viel größere Boreinlagerungen erzielen.

Es ergibt sich somit aufgrund der hohen Einlagerungsraten eine sehr viel größere Effektivität. Die Absorptionsschichten liegen in Größenordnungen von 350 bis 500  $\mu\text{m}$ , was äußerst dünn ist. Darüber hinaus ist ein besonderer Vorteil die Unabhängigkeit des Verfahrens vom Basismaterial. In vorteilhafter 25 Weise ist anorganisches Basismaterial einzusetzen, beispielsweise Stahl, Titan, Kupfer, Nickel und dergleichen. Trotz seines organischen Charakters und damit der Anfälligkeit gegen Neutronenstrahlung kann als Basismaterial

Kohlefasermaterial in Betracht gezogen werden. Kohlefasermaterial hat den besonderen Vorteil der galvanotechnischen Herstellbarkeit des Absorptionselementes.

Auch besteht erfindungsgemäß die Möglichkeit, das Abschirmelement in 5 fertiggestelltem Zustand oder in Einzelteilen zu fertigen. Aufgrund der Unabhängigkeit vom Basismaterial können sehr einfach bearbeitbare Materialien verwendet werden. Andererseits lassen sich auch sehr komplizierte Formen von Abschirmelementen, Behälter, Körbe und dergleichen, vollständig vorfertigen und anschließend erfindungsgemäß 10 beschichten.

Wegen der hohen Einbaurate ist die Abschirmung äußerst effektiv, so daß die Schichten extrem dünn sein können. Somit sind Gewichtseinsparungen um bis zu 80 % in bezug auf nach herkömmlichen Verfahren herstellbare Abschirmelemente möglich. Die derzeit im sogenannten Castor-Programm zur 15 Brennelementlagerung verwendeten Lagerinnenbehälter (Körbe) von bisher 10 t lassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren nunmehr in Größenordnungen von 2,5 bis 3 t herstellen.

Das Basismaterial kann als Fertigteil oder Einzelteil vorgefertigt werden, so daß aus den Einzelteilen fertige Abschirmelemente gebildet werden können. 20 Die Beschichtung im Dispersionsbad erfolgt entweder chemisch oder elektrolytisch.

Die Relativbewegung zwischen der zu beschichtenden Oberfläche und dem Dispersionsbad kann beispielsweise durch eine Bewegung des zu beschichtenden Elementes im Dispersionsbad erfolgen. Bekanntermaßen sind 25 Elemente wie Bor so beschaffen, daß ein Umwälzen oder Umpumpen der Dispersion praktisch nicht wirtschaftlich möglich ist. Jegliches Umwälz- oder

Umpumpaggregat würde in kürzester Zeit verschlossen sein. Dennoch soll durch die Relativbewegung einerseits eine weiterhin gute Durchmischung oder eine wiederholte Durchmischung der Dispersion erreicht werden, andererseits eine gerichtete Zuleitung der Dispersion auf die zu beschichtende Oberfläche.

- 5 Neben der Bewegung des Elementes selbst kann auch die gesamte Beschichtungsanlage zum Zwecke der Erzeugung der Relativbewegung bewegt werden. So ist beispielsweise die Durchführung der Beschichtung in einer Art Trommel denkbar.

Mit besonderem Vorteil wird mit der Erfindung vorgeschlagen, daß die zu  
10 beschichtende Oberfläche in dem Dispersionsbad nach oben weisend angeordnet wird. Damit ist gemeint, daß die zu beschichtende Oberfläche derart im Dispersionsbad angeordnet wird, daß aufgrund der Schwerkraft die in der Dispersion befindlichen Partikel auf die Oberfläche absinken. Diese erfindungsgemäße Anordnungsweise, insbesondere in Kombination mit der  
15 zeitweisen Erzeugung einer Relativbewegung zwischen der Oberfläche und dem Dispersionsbad, begünstigt hervorragende Beschichtungsergebnisse.

Mit besonderem Vorteil wird mit der Erfindung vorgeschlagen, daß das Beschichtungsverfahren in einer Glaswanne durchgeführt wird. Hierdurch wird eine besondere Reinheit des Dispersionsbades gewährleistet.

- 20 Mit der Erfindung wird ein einfach durchführbares, wirtschaftliches und sehr effektives Verfahren zur Herstellung von Abschirmelementen zur Neutronenabsorption angegeben, welches insbesondere basismaterialunabhängig Abschirmelemente herstellbar macht, die bei vergleichbaren Absorptionswirkungen erheblich leichter sind als bekannte  
25 Abschirmelemente.

Die Erfindung betrifft darüber hinaus nach dem beschriebenen Verfahren hergestellte Abschirmelemente. Diese sind gekennzeichnet dadurch, daß sie eine Bor-/Nickel-Beschichtung aufweisen mit einem Anteil an Bor in Elementarform oder Borcarbid größer 20 Vol.-% beziehungsweise um 40 Vol.-%.

5 Die Schichtdicke liegt bei 350 bis 500 µm, wobei die Schicht auf einem anorganischen Basismaterial wie Stahl, Titan, Kupfer oder dergleichen ausgebildet ist. Die Ausbildung erfolgt chemisch beziehungsweise elektrolytisch. Das Abschirmelement kann in fertiggestellter Form beschichtet worden sein oder aus einzelnen beschichteten Einzelteilen zusammengestellt

10 sein.

In einem Versuch wurden herkömmliche Stahlplatten in einem Nickel/Borcarbid-Dispersionsbad elektrolytisch beschichtet. Dabei wurden die Platten alle halbe Stunde in dem Bad gewendet und zeitweise auf und nieder bewegt, um einerseits eine Relativbewegung zwischen den Oberflächen und 15 dem Dispersionsbad zu erzeugen, andererseits die jeweils zu beschichtende Oberfläche nach oben weisend im Bad anzuordnen. Es konnte Borcarbid im Bereich von 40 Vol.-% in die Nickelmatrix eingebaut werden, wie anschließende Analysen ergaben.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung zur Absorption der bei der Kernreaktion radioaktiver Materialien entstehenden Neutronen, wobei wenigstens ein Teil eines aus einem Basismaterial bestehenden Abschirmelementes an seinen dafür vorbestimmten Oberflächen in einem Bor enthaltenden Dispersionsbad mit einer Bornickelschicht versehen wird, wobei während des Beschichtungsvorganges wenigstens zeitweise eine Relativbewegung zwischen der jeweils zu beschichtenden Oberfläche und dem Dispersionsbad erzeugt wird.  
5
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Relativbewegung durch Bewegung des zu beschichtenden Elementes erzeugt wird.
- 15 3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die jeweils zu beschichtende Oberfläche nach oben weisend im Dispersionsbad angeordnet wird.
- 20 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Dispersionsbad mit Borcarbid verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Dispersionsbad mit Bor in Elementarform verwendet wird.
- 25 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtbildung chemisch erfolgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtbildung elektrolytisch erfolgt.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Schicht von einer Dicke von 350 bis 500 µm erzeugt wird.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Bor bzw. Borcarbid mit mehr als 20 Vol.-% in die Nickelmatrix eingebaut wird.  
5
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Bor bzw. Borcarbid mit mehr als 40 Vol.-% in die Nickelmatrix eingebaut wird.
- 10 11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Dispersionsbad während des Beschichtungsvorganges wenigstens zeitweise durchmischt wird.  
15
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren in einer Glaswanne durchgeführt wird.
13. Abschirmelement hergestellt nach dem Verfahren nach wenigstens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß dieses aus einem anorganischen Basismaterial mit einer darauf ausgebildeten Bor/Nickel-Schicht besteht, wobei in der Beschichtung Bor oder Borcarbid mit mehr als 20 Vol.-% enthalten ist.  
20

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 97/03309

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 G21F1/08

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 G21F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched.

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 055 679 A (FRAMATOME SA ;METALLISATION CIE FRANCAISE (FR)) 7 July 1982 cited in the application see page 7, line 4 - page 8, line 24 ---	1-4,6,7, 11
A	US 4 238 299 A (WANG CHIH-CHUNG) 9 December 1980 see column 1, line 7-12 see column 2, line 58 - column 3, line 41 see column 4, line 32 - line 58; figures 1,2,7 ---	13
Y	US 4 238 299 A (WANG CHIH-CHUNG) 9 December 1980 see column 1, line 7-12 see column 2, line 58 - column 3, line 41 see column 4, line 32 - line 58; figures 1,2,7 ---	1-4,6,7, 11
A	WO 96 36972 A (METALLVEREDLUNG GMBH & CO KG) 21 November 1996 see page 4, line 4 - line 10 see page 6; figures 1,2 -----	1,3,7,8, 13

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"G" document member of the same patent family

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

1

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

2 March 1998

10/03/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2  
NL 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Jandl, F

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

Int. Search Report Application No

PCT/EP 97/03309

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0055679 A	07-07-82	BR 8108942 A WO 8202453 A	14-12-82 22-07-82
US 4238299 A	09-12-80	NONE	
WO 9636972 A	21-11-96	DE 19517415 A DE 19532368 A DE 19680456 D	21-11-96 06-03-97 16-10-97

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 97 0562	<b>FOR FURTHER ACTION</b>	See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)
International application No. PCT/EP97/03309	International filing date (day/month/year) 24 June 1997 (24.06.1997)	Priority date (day/month/year)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC G21F 1/08		
Applicant <b>METALLVEREDLUNG GMBH &amp; CO. KG</b>		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 4 sheets, including this cover sheet.

This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I  Basis of the report
- II  Priority
- III  Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV  Lack of unity of invention
- V  Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI  Certain documents cited
- VII  Certain defects in the international application
- VIII  Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 03 December 1998 (03.12.1998)	Date of completion of this report 19 May 1999 (19.05.1999)
Name and mailing address of the IPEA/EP European Patent Office D-80298 Munich, Germany Facsimile No. 49-89-2399-4465	Authorized officer Telephone No. 49-89-2399-0

**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

International application No.

PCT/EP97/03309

**I. Basis of the report**

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

 the international application as originally filed. the description, pages 1-8, as originally filed,

pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,

pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

 the claims, Nos. 1-13, as originally filed,

Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,

Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,

Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,

Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

 the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,

sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,

sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,

sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

 the description, pages \_\_\_\_\_ the claims, Nos. \_\_\_\_\_ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3.  This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/EP 97/03309**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-13	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	5	YES
	Claims	1-4, 6-13	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-13	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

Reference is made to the following documents:

D1: EP-A-0 055 679

D2: US-A-4 238 299

D3: WO-A-96 36972

1. Document D1 is considered to be the closest prior art and discloses (see page 1, lines 1-9; page 3, lines 6-15 and 34-36; pages 7 and 8, Example 2; page 8, Example 3) a preparation process from which the subject matter of Claim 1 differs only in that there is a relative movement between the surface to be coated and the dispersion bath.

D1 teaches coating a shielding element with a boron nickel layer (*revêtue extérieurement par une matière absorbant les neutrons constituée par des particules de carbure de bore enrobées dans un liant métallique constitué par du nickel*, page 3, lines 10-12 and 34-36).

The problem to be solved by the present invention can therefore be seen as that of improving the coating properties over D1.

The solution suggested in Claim 1 of the present application cannot be considered inventive for the following reasons (PCT Article 33(3)):

Document D2 describes a preparation process in which there is a relative movement between the surface to be coated and the dispersion bath (see column 1, lines 7-12; column 2, lines 3-30; column 2, line 58 to column 3, line 41; column 4, line 32 to line 58; Figure 1 and 6-8). This relative movement enables a particularly even distribution of the boron carbide particles on the surface to be coated (see column 3, lines 19-31; column 4, lines 45-54).

Therefore, a person skilled in the art would consider the inclusion of this feature in the process described in D1 as a routine measure for solving the set problem.

The term "coating process" used in Claim 1 relates to the total duration of the process and therefore also comprises a temporary interruption of the relative movement during the "actual coating". Therefore, this feature does not represent a difference over the process known from D1.

2. Dependent Claims 2 to 4 and 6 to 13 do not appear to contain any additional features which in combination with the features of any claim to which these claims are referred back could yield a subject matter involving an inventive step. The reasons therefor are as follows:

Claims 2-4, 6-8, 11, 13: the corresponding features are known from D1 or D2.

Claims 9 and 10: in D1 (see page 9, lines 1-5) a boron carbide content of 50 wt.% is indicated in the nickel matrix.

Claim 12: therefore, such a selection can only be considered inventive if it has unexpected effects or properties over those indicated in the prior art. However, such effects or properties are not indicated in the application. D2 discloses a cell that is produced from LUCITE or another inert material (see column 2, lines 58-61).

3. Claim 5 involves an inventive step since in this way it is possible to achieve larger boron intercalation levels. This teaching cannot be derived from document D3 in an obvious manner.

**TS** VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM  
GEBIET DES PATENTWESENS

**PCT**

REC'D 21 MAY 1999

WIPO PCT

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT**

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>97 0562</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b>	siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsbericht (Formblatt PCT/IPEA/416)
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP97/03309</b>	Internationales Anmelde datum (Tag/Monat/Jahr) <b>24/06/1997</b>	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) <b>24/06/1997 NDNE</b>
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK <b>G21F1/08</b>		
Anmelder <b>METALLVEREDLUNG GMBH &amp; CO. KG</b>		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationale vorläufigen Prüfung beauftragte Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
  - Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor der Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.
3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:
  - I  Grundlage des Berichts
  - II  Priorität
  - III  Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erforderliche Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
  - IV  Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
  - V  Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erforderliche Tätigkeit und der gewerbliche Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
  - VI  Bestimmte angeführte Unterlagen
  - VII  Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
  - VIII  Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags <b>03/12/1998</b>	Datum der Fertigstellung dieses Berichts <b>19.05.99</b>
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde: Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. (+49-89) 2399-0 Tx: 523656 epmu d Fax: (+49-89) 2399-4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Frank, V Tel. Nr. (+49-89) 2399 2726



# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP97/03309

## I. Grundlag des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

### Beschreibung, Seiten:

1-8                    ursprüngliche Fassung

### Patentansprüche, Nr.:

1-13                  ursprüngliche Fassung

2. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

Beschreibung,        Seiten:  
 Ansprüche,           Nr.:  
 Zeichnungen,        Blatt:

3.  Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)):

4. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche 1-13 Nein: Ansprüche
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche 5 Nein: Ansprüche 1-4,6-13
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche 1-13 Nein: Ansprüche

### 2. Unterlagen und Erklärungen

siehe Beiblatt

Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1 = EP-A-0 055 679

D2 = US-A-4 238 299

D3 = WO-A-96 36972

**Zu Punkt V**

**Begründete Feststellung nach Regel 66.2(a)(ii) hinsichtlich der Neuheit, der erforderlichen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

1. Dokument D1, das als nächstliegender Stand der Technik angesehen wird, offenbart (vgl. Seite 1, Zeilen 1-9; Seite 3, Zeilen 6-15 und 34-36; Seiten 7 und 8, Beispiel 2; Seite 8, Beispiel 3) ein Herstellungsverfahren, von dem sich der Gegenstand des Anspruchs 1 nur dadurch unterscheidet, daß eine Relativbewegung zwischen der zu beschichtenden Oberfläche und dem Dispersionsbad erzeugt wird.

D1 lehrt die Beschichtung eines Abschirmelements mit einer Bornickelschicht (revêtue extérieurement par une matière absorbant les neutrons constituée par des particules de carbure de bore enrobées dans un liant métallique constitué par du nickel, Seite 3, Zeilen 10-12 und 34-36).

Die mit der vorliegenden Erfindung zu lösende Aufgabe kann somit darin gesehen werden, daß die Eigenschaften der Beschichtung gegenüber D1 verbessert werden.

Die in Anspruch 1 der vorliegenden Anmeldung vorgeschlagene Lösung kann aus folgenden Gründen nicht als erforderlich betrachtet werden (Artikel 33(3) PCT):

Dokument D2 beschreibt ein Herstellungsverfahren wobei eine Relativbewegung zwischen der zu beschichtenden Oberfläche und dem Dispersionsbad erzeugt wird (vgl. Spalte 1, Zeilen 7-12; Spalte 2, Zeilen 3-30; Spalte 2, Zeile 58 - Spalte 3, Zeile 41; Spalte 4, Zeile 32 - Zeile 58; Fig. 1 und 6-8). Diese Relativbewegung

ermöglicht eine besonders gleichmäßige Verteilung der Borcarbidteilchen auf der zu beschichtenden Oberfläche (vgl. Sp. 3, Z. 19-31; Sp. 4, Z. 45-54).

Der Fachmann würde daher die Aufnahme dieses Merkmals in das in D1 beschriebene Verfahren als eine übliche Maßnahme zur Lösung der gestellten Aufgabe ansehen.

Der im Anspruch 1 benützte Ausdruck "Beschichtungsvorgang", bezieht sich auf die gesamte Dauer des Vorgangs und beinhaltet daher auch ein zeitweises Ausschalten der Relativbewegung während der "eigentlichen Beschichtung". Dieses Merkmal begründet deshalb keinen Unterschied zu dem aus D1 bekannten Verfahren.

2. Die abhängigen Ansprüche 2-4 und 6-13 scheinen keine zusätzlichen Merkmale zu enthalten, die in Kombination mit den Merkmalen irgendeines Anspruchs, auf den diese Ansprüche rückbezogen sind, zu einem auf erfinderischer Tätigkeit beruhenden Gegenstand führen könnten. Die Gründe dafür sind die folgenden:

Ansprüche 2-4, 6-8, 11, 13: die entsprechenden Merkmale sind aus D1 oder D2 bekannt.

Ansprüche 9 und 10: in D1 (vgl. S. 9, Z. 1-5) wird ein Borcarbid-Gehalt in der Nickelmatrix von 50 Gew-% angegeben.

Anspruch 12: eine derartige Auswahl kann nur dann als erfinderisch angesehen werden, wenn sie unerwartete Wirkungen oder Eigenschaften gegenüber denjenigen aufweist, die im Stand der Technik angegeben sind. Derartige Wirkungen oder Eigenschaften sind jedoch in der Anmeldung nicht angegeben. D2 offenbart eine aus LUCITE oder einem anderen inerten Material hergestellte Wanne (s. Sp. 2, Z. 58-61).

3. Anspruch 5 beinhaltet eine erfinderische Tätigkeit, da hiermit größere Boreinlagerungen erzielt werden können. Diese Lehre ist aus Dokument D3 in naheliegender Weise nicht zu entnehmen.